



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631634 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200880005654. 6 *B65D 75/30* (2006. 01)  
(22) 申请日 2008. 02. 18 *B65D 77/20* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C09J 133/06* (2006. 01)  
07102720. 5 2007. 02. 20 EP  
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件  
2009. 08. 20 CN 2030984 U, 1989. 01. 18,  
(86) PCT申请的申请数据 EP 0412503 B1, 1995. 02. 08,  
PCT/EP2008/051916 2008. 02. 18 WO 97/22642 A1, 1997. 06. 26,  
(87) PCT申请的公布数据 FR 2816952 A1, 2002. 05. 24,  
W02008/101887 DE 2008. 08. 28 CN 1551910 A, 2004. 12. 01,  
DE 102005035979 A1, 2007. 02. 01,  
审查员 曹惠芳  
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港  
(72) 发明人 C·阿里桑迪 C·P·拜尔斯  
I·皮奇 S·基尔施 A·德拉贡  
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 刘金辉 林柏楠  
(51) Int. Cl.  
*B23B 27/00* (2006. 01)  
*B32B 27/30* (2006. 01)  
*B32B 7/12* (2006. 01)  
*B65D 53/06* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

用于可重新闭合的包装的可密封层压材料

(57) 摘要

至少由以下结构组成的多层层压材料 :a) 背衬, b) 压敏粘合剂层和 c) 可密封层, 其中压敏粘合剂层在背衬和可密封层之间, 其特征在于压敏粘合剂包含玻璃化转变温度为  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-0^{\circ}\text{C}$  和凝胶含量小于 50 重量%的聚合物粘合剂 (下文简作粘合剂聚合物)。

1. 一种多层层压材料,所述多层层压材料至少由以下结构组成:

- a) 背衬,
- b) 压敏粘合剂层,和
- c) 可密封层,

压敏粘合剂层位于背衬和可密封层之间,其中压敏粘合剂包含玻璃化转变温度为 $-60^{\circ}\text{C}$ 至 $-0^{\circ}\text{C}$ 和凝胶含量小于50重量%的粘合剂聚合物,其中粘合剂聚合物为乳液聚合物。

2. 根据权利要求1的多层层压材料,其中背衬为透明的聚合物膜、金属箔或金属化聚合物膜。

3. 根据权利要求1的多层层压材料,其中背衬为聚烯烃膜或聚酯膜。

4. 根据权利要求1的多层层压材料,其中背衬为不同材料的复合材料。

5. 根据权利要求1的多层层压材料,其中背衬为纸和聚乙烯的复合材料。

6. 根据权利要求1-5中任一项的多层层压材料,其中压敏粘合剂层和粘合剂聚合物不含游离形式或共聚形式的乙酸乙烯酯。

7. 根据权利要求1-5中任一项的多层层压材料,其中粘合剂聚合物由至少60重量%(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基酯组成。

8. 根据权利要求1-5中任一项的多层层压材料,其中粘合剂聚合物的凝胶含量小于40重量%。

9. 根据权利要求1-5中任一项的多层层压材料,其中可密封层由在室温下抗粘连的聚合物组成。

10. 根据权利要求1-5中任一项的多层层压材料,其中可密封层通过利用聚合物膜层压或者通过使聚合物水溶液或聚合物水分散体成膜获得。

11. 根据权利要求1-10中任一项的多层层压材料作为可重新闭合的包装的可密封组件的用途。

12. 根据权利要求1-10中任一项的多层层压材料作为可重新闭合的包装的盘子或膜盖的用途。

13. 一种在可重新闭合的包装中包装物品的方法,其中根据权利要求1-10中任一项的多层层压材料为所述可重新闭合的包装的组件。

14. 一种可重新闭合的包装,所述包装利用根据权利要求1-10中任一项的层压材料获得。

## 用于可重新闭合的包装的可密封层压材料

[0001] 本发明涉及一种至少由以下结构组成的多层层压材料：

[0002] a) 背衬，

[0003] b) 压敏粘合剂层，和

[0004] c) 可密封层，

[0005] 压敏粘合剂层位于背衬和可密封层之间，其中压敏粘合剂包含玻璃化转变温度为  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-0^{\circ}\text{C}$  和凝胶含量小于 50 重量%的聚合物粘合剂（下文将其简称为粘合剂聚合物）。

[0006] 本发明还涉及所述层压材料作为可重新闭合的包装的组件（例如膜盖或盘子）的用途。

[0007] 已知可重新闭合的包装一段时间。利用这种包装，通常用膜盖对含有待包装物品的盘子进行持久性密封。盘子和膜盖的密封层抗粘连即不粘。在足够高的温度下它们彼此持久性地结合（密封）。打开包装使永久发粘的粘合层暴露。永久发粘的粘合层确保了可重复打开和闭合所述包装。W090/07427、EP-A 1460117、BE1010387 和 DE-A 102005035979 描述了含有压敏粘合剂的可重新闭合的包装。

[0008] 对食物而言，需要没有气味的可重新闭合的包装。因此应尽量避免含有乙酸乙烯酯的聚合物。此外，对食物的包装而言，例如应尽可能放弃作为包装组分（例如用于迁移阻隔层）的含氯聚合物。

[0009] 所述包装的性能应非常好；具体而言，它们应可打开和再次尽可能牢固地密封。即便是重复打开和闭合所述包装后，压敏粘合剂层的粘性应尽可能强地得到保持。

[0010] 因此，本发明目的在于提供尤其用于食物的没有气味的可重新闭合的包装，所述包装具有良好的长期使用性能，尤其是即便重复打开后仍保持良好的可闭合性。

[0011] 相应地发现了上述层压材料。

[0012] 所述层压材料由以下结构组成：

[0013] a) 背衬，

[0014] b) 压敏粘合剂层，和

[0015] c) 可密封层，

[0016] 压敏粘合剂层位于背衬和可密封层之间。

[0017] 背衬

[0018] 背衬为例如聚合物膜、金属箔如铝箔或金属化聚合物膜。背衬也可特别为不同材料的复合材料，例如纸和聚合物膜如聚乙烯的复合材料。特别合适的是聚合物膜（优选透明的聚合物膜）或这些膜与其它材料的复合材料。可提及的实例包括聚烯烃膜、聚酯膜或聚乙酸酯膜。

[0019] 合适聚烯烃膜的实例包括聚乙烯膜或聚丙烯膜，尤其是取向聚丙烯膜。

[0020] 优选聚酯膜，例如邻苯二甲酸酯膜或对苯二甲酸酯膜，特别优选由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 制成的膜。

[0021] 例如也可印刷背衬。

[0022] 优选背衬的厚度为 1-500  $\mu\text{m}$ , 更优选 5-200  $\mu\text{m}$ , 非常优选 20-100  $\mu\text{m}$ 。

[0023] 压敏粘合剂层

[0024] 应用在背衬上的为压敏粘合剂 (PSA) 层。在背衬和 PSA 层之间还可存在其它层, 例如针对气体或水的迁移阻隔层或助粘剂。在一个优选实施方案中, 不需要此类其它层, PSA 层直接位于背衬上。

[0025] 优选形成 PSA 层的 PSA 不含游离形式或共聚形式的乙酸乙烯酯。

[0026] PSA 包含玻璃化转变温度为  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $0^{\circ}\text{C}$  和凝胶含量小于 50 重量% 的聚合物粘合剂 (下文将其简称为粘合剂聚合物)。

[0027] 优选粘合剂聚合物不含游离形式或共聚形式的乙酸乙烯酯。

[0028] 优选粘合剂聚合物的玻璃化转变温度为  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$ , 更优选  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-30^{\circ}\text{C}$ , 非常优选  $-60^{\circ}\text{C}$  至  $-35^{\circ}\text{C}$ , 在一个具体实施方案中为  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $-40^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 玻璃化转变温度可通过标准方法如差示热分析或差示扫描量热法测定 (见例如 ASTM 3418/82, 中点温度)。

[0030] 优选粘合剂聚合物的凝胶含量小于 40 重量%, 特别小于 35 重量%, 更优选小于 30 重量%。凝胶含量也可为 0 重量%, 但一般具有 0 至上述最大限度之间的可测量值。

[0031] 依据以下方法测定凝胶含量。将 2g (克) 水分散体涂覆至背衬上, 并在室温 ( $21^{\circ}\text{C}$ , 1 巴) 下干燥 14 天。称 0.5g 所得干燥分散体膜, 然后将其溶解在 49.5g 四氢呋喃 (THF) 中。4 天后 (在  $21^{\circ}\text{C}$  和 1 巴下), 在 125  $\mu\text{m}$  Perlon 过滤器上分离出不溶于 THF 的部分, 干燥 ( $21^{\circ}\text{C}$ , 1 巴) 24 小时, 称重。凝胶含量为这些不溶组分部分占干燥分散体膜的预定重量的百分数。

[0032] 粘合剂聚合物特别为可通过烯属不饱和化合物 (单体) 的自由基聚合获得的聚合物, 所述聚合物由至少 60 重量% 选自甲基丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基酯、具有至多 20 个 C 原子的乙烯基芳族化合物、烯属不饱和腈、含有 1-10 个 C 原子的醇的乙烯基醚、具有 2-8 个 C 原子和 1 或 2 个双键的脂族烃或这些单体的混合物的所谓主要单体形成。

[0033] 优选所述聚合物由至少 60 重量%, 特别是至少 80 重量%, 更优选至少 90 重量% 的上述主要单体组成。

[0034] 实例包括具有  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。

[0035] 也特别合适的是 (甲基) 丙烯酸烷基酯的混合物。

[0036] 合适的乙烯基芳族化合物包括乙烯基甲苯、邻-和对甲基苯乙烯、邻丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯, 优选苯乙烯。腈的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0037] 乙烯基醚的实例包括乙烯基甲基醚或乙烯基异丁基醚。优选含有 1-4 个 C 原子的醇的乙烯基醚。

[0038] 可提及的具有 4-8 个 C 原子和两个烯属双键的烃为丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

[0039] 优选的主要单体为丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基酯和甲基丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基酯 (特别是丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基酯和甲基丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基酯)、乙烯基芳族化合物 (特别是苯乙烯) 及其混合物。

[0040] 非常特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、苯乙烯以及这些单体的混合物。

[0041] 特别地,所述聚合物由至少 60 重量%,更优选至少 80 重量%,非常优选至少 90 重量% (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯形成。

[0042] 在一个具体实施方案中,粘合剂聚合物含有玻璃化转变温度低于 -40°C 的主要单体和玻璃化转变温度大于 0°C 的主要单体。

[0043] 如相关参考文献所报告,将单体的玻璃化转变温度当作均聚物的玻璃化转变温度。

[0044] 特别优选粘合剂聚合物由至少 60 重量%玻璃化转变温度小于 -40°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯和 0.5-30 重量%玻璃化转变温度大于 0°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯、玻璃化转变温度大于 0°C 的乙烯基芳族单体或其混合物组成。

[0045] 特别优选粘合剂聚合物由至少 60 重量%,特别是至少 80 重量%玻璃化转变温度小于 -40°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯和 1-20 重量%,特别是 2-10 重量%玻璃化转变温度大于 0°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯、玻璃化转变温度大于 0°C 的乙烯基芳族单体或其混合物组成。

[0046] 特别地,粘合剂聚合物含有玻璃化转变温度大于 0°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯和玻璃化转变温度大于 0°C 的乙烯基芳族单体。

[0047] 玻璃化转变温度大于 0°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯与玻璃化转变温度大于 0°C 的乙烯基芳族单体的重量比可为例如 1 : 10-10 : 1,更优选 2 : 10-10 : 2。

[0048] 玻璃化转变温度小于 -40°C 的合适 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯特别为丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。

[0049] 玻璃化转变温度大于 0°C 的合适 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯和乙烯基芳族单体特别为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯。

[0050] 除主要单体外,所述聚合物可含有其它单体,实例为含有羧酸、磺酸或磷酸基团的单体 (下文将其称作酸单体)。优选的酸单体为含有羧酸基团的单体。

[0051] 酸基团或羧酸基团也指其盐。在盐的情况下,优选与挥发性碱如氨的盐。

[0052] 酸单体可提及的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。

[0053] 在一个具体实施方案中,粘合剂聚合物含有基于粘合剂聚合物特别为 0.05-5 重量%,更优选 0.1-3 重量%的酸单体。

[0054] 其它单体为例如也含有羟基的单体 (更特别为 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟烷基酯) 或 (甲基)丙烯酰胺。

[0055] 其它单体还包括苯氧基乙基乙二醇单 (甲基)丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、氨基 (甲基)丙烯酸酯如 (甲基)丙烯酸 2-氨基乙基酯。

[0056] 在一个具体实施方案中,粘合剂聚合物含有具有羟基的单体,更特别为 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 羟烷基酯。特别优选粘合剂聚合物由 0.1-10 重量%,更优选 0.5-5 重量%,非常优选 1-4 重量%含有羟基的单体组成。

[0057] 除所述单体外,粘合剂聚合物还可含有例如 0-20 重量%或 0-10 重量%或 0-5 重量%的其它单体。然而,不必然存在其它单体,因此所述量可特别为 0%。

[0058] 因此特别优选的粘合剂聚合物例如由以下组分组成:

[0059] 60-95 重量%玻璃化转变温度小于 -40°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯,

[0060] 0.5-30 重量%玻璃化转变温度大于 0°C 的 (甲基)丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基酯、玻璃化

转变温度大于 0°C 的乙烯基芳族单体或其混合物,

[0061] 0.05-5 重量%酸单体,

[0062] 0.1-10 重量%含有羟基的单体,和

[0063] 0-20 重量%其它单体。

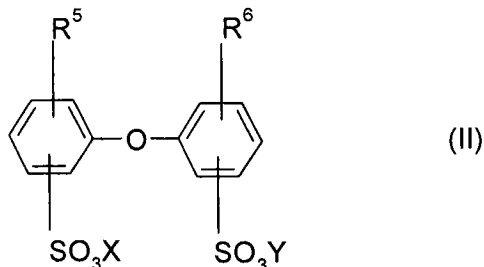
[0064] 在一个优选的实施方案中,通过乳液聚合制备粘合剂聚合物,因此产物为聚合物水分散体形式的乳液聚合物。

[0065] 在乳液聚合过程中,将离子和 / 或非离子乳化剂和 / 或保护胶体或稳定剂用作表面活性化合物。

[0066] 合适保护胶体的详细描述见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe [ 大分子化合物 ], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 411-420 页。合适的乳化剂包括阴离子、阳离子和非离子乳化剂。作为伴随性的表面活性物质,优选仅使用乳化剂,与保护胶体的分子量不同,其分子量通常低于 2000g/mol。当使用表面活性物质的混合物时,理所当然的是各组分必须彼此相容,可利用一些初步试验对有疑问的事情进行检验。优选将阴离子和非离子乳化剂用作表面活性物质。常用的伴随性乳化剂例如乙氧基化脂肪醇 (EO 单元 :3-50, 烷基 :C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), 乙氧基化单 -、二 - 和三烷基酚 (EO 单元 :3-50, 烷基 :C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), 磺基丁二酸的二烷基酯的碱金属盐, 以及以下物质的碱金属盐和铵盐 : 硫酸烷基酯 ( 烷基 :C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> )、乙氧基化链烷醇 (EO 单元 :4-30, 烷基 :C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)、乙氧基化烷基酚 (EO 单元 :3-50, 烷基 :C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>)、烷基磺酸 ( 烷基 :C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) 和烷基芳基磺酸 ( 烷基 :C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>)。

[0067] 其它合适的乳化剂为通式 II 化合物 :

[0068]



[0069] 其中 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 为氢或 C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> 烷基,但不同时为氢 ;X 和 Y 可为碱金属离子和 / 或铵离子。优选 R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 为具有 6-18 个 C 原子,特别是具有 6、12 和 16 个 C 原子的直链或支链烷基或者氢, R<sup>5</sup> 和 R<sup>6</sup> 不同时为氢。优选 X 和 Y 为钠、钾或铵离子,特别优选钠。特别有利的化合物 II 为其中 X 和 Y 为钠、R<sup>5</sup> 为具有 12 个 C 原子的支链烷基和 R<sup>6</sup> 为氢或 R<sup>5</sup> 的化合物。通常使用包含 50-90 重量%单烷基化产物的工业级混合物,实例为 **Dowfax**<sup>®</sup> 2A1 (Dow Chemical Company 的商标)。

[0070] 合适的乳化剂也可见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 14/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页。

[0071] 乳化剂商标的实例包括 **Dowfax**<sup>®</sup> 2A1、**Emulan**<sup>®</sup> NP 50、**Dextrol**<sup>®</sup> OC50、Emulgator 825、Emulgator 825 S、**Emulan**<sup>®</sup> OG、**Texapon**<sup>®</sup> NSO、**Nekanil**<sup>®</sup> 904S、**Lumiten**<sup>®</sup> I-RA、**Lumiten**<sup>®</sup> E 3065、**Disponil**<sup>®</sup> FES 77、**Lutensol**<sup>®</sup> AT 18、Steinapol

VSL 和 Emulphor NPS 25。

[0072] 本发明优选离子乳化剂或保护胶体。特别优选它们为离子乳化剂,特别是盐和酸,例如羧酸、羧酸盐、磺酸、硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐。

[0073] 通常以 0.1-10 重量份 /100 重量份待聚合的单体,优选 0.2-5 重量份 /100 重量份待聚合的单体的量使用表面活性物质。

[0074] 用于乳液聚合的水溶性引发剂为例如过氧二硫酸的铵盐和碱金属盐如过氧二硫酸钠、过氧化氢或有机过氧化物如叔丁基氢过氧化物。

[0075] 也合适的是所谓的还原-氧化(氧化还原)引发剂体系。

[0076] 氧化还原引发剂体系由至少一种还原剂(通常是无机的)和一种有机或无机氧化剂组成。

[0077] 氧化组分包括例如上文已提及的乳液聚合引发剂。

[0078] 还原组分包括例如亚硫酸的碱金属盐(例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠)、焦亚硫酸的碱金属盐如焦亚硫酸钠、亚硫酸氢盐与脂族醛和酮的加成化合物如丙酮合亚硫酸氢盐或还原剂(例如羟基甲亚磺酸及其盐或抗坏血酸)。氧化还原引发剂体系可与其金属组分能以多个价态存在的可溶性金属化合物一起使用。

[0079] 常规氧化还原引发剂体系的实例包括抗坏血酸 / 硫酸铁(II) / 过氧二硫酸钠、叔丁基氢过氧化物 / 焦亚硫酸钠以及叔丁基氢过氧化物 / 羟基甲亚磺酸钠。各组分如还原组分也可作为混合物:例如羟基甲亚磺酸的钠盐与焦亚硫酸钠的混合物。

[0080] 主要以水溶液形式使用所述化合物,其中最低浓度由分散体可接受的水的量确定,最高浓度由相应化合物在水中的溶解度确定。浓度基于所述溶液通常为 0.1-30 重量%,优选 0.5-20 重量%,更优选 1.0-10 重量%。

[0081] 引发剂的量基于待聚合的单体通常为 0.1-10 重量%,优选 0.5-5 重量%。也可在乳液聚合中使用两种或更多种不同引发剂。

[0082] 聚合可以例如 0-0.8 重量份 /100 重量份待聚合的单体的量使用调节剂。这些调节剂降低了摩尔质量。合适的实例包括含有硫醇基的化合物,例如叔丁基硫醇、巯基乙酸乙酯、巯基乙醇、巯基丙基三甲氧基硅烷和叔十二烷基硫醇。

[0083] 通常在 30-130°C,优选 50-90°C 下进行乳液聚合。聚合介质可仅由水组成,或由水和可与水混溶的液体如甲醇的混合物组成。优选仅使用水。可以间歇操作或以包括分步或梯度程序在内的进料法形式进行乳液聚合。优选进料法,其中以初始投料引入一部分聚合混合物并加热至聚合温度,开始初始投料的聚合,然后通常通过两个或更多个空间上分隔开的进料流将其余聚合混合物供应到聚合区,其中一个或多个进料流含有纯形式或乳化形式的单体,分步或在浓度梯度下连续进行所述加入,且在所述加入过程中保持聚合。例如为更有效地设定粒度,也可将聚合物种子包含在用于聚合的初始投料中。

[0084] 在自由基水乳液聚合过程中将引发剂加入聚合容器中的方式为技术工人所知。其可完全包含在加入聚合容器的初始投料中,或者以其在自由基水乳液聚合过程中消耗的速率连续或分步引入。在每种具体情况下,这将取决于引发剂体系的化学性质和聚合温度。优选在初始投料中包含一部分,并以其消耗的速率将其余部分供应到聚合区中。

[0085] 为去除残余单体,通常还在实际乳液聚合结束即单体转化率为至少 95%之后加入引发剂。

[0086] 利用进料法,可从顶部通过侧面或从底部通过反应器基底将各组分加入反应器中。

[0087] 在乳液聚合的情况下,获得固体含量通常为 15-75 重量%,优选 40-75 重量%的聚合物水分散体。

[0088] 为了高反应器空间/时间产率,优选固体含量尽可能高的分散体。为了能够实现固体含量 > 60 重量%,应当设定双态或多态粒度,因为否则粘度变得太高且不能再处理分散体。可例如通过加入种子 (EP 81083)、通过加入过量乳化剂或通过加入微粒乳液产生新颗粒。与低粘度高固体含量相关的其它优势为高固体含量下的涂覆性能得到了提高。可在任意时间点产生一种或多种新颗粒。通过针对低粘度的粒度分布对其进行引导。

[0089] 优选以其水分散体形式使用由此制备的聚合物。

[0090] 优选分散在水分散体中的聚合物颗粒的平均粒度为 30-1000nm,特别是小于 750nm。特别优选平均粒度为 100-500nm。

[0091] 平均粒度是粒度分布的  $d_{50}$  值:即所有颗粒总质量的 50 重量%的粒度小于  $d_{50}$  值。粒度分布可以常规方式利用分析超速离心机测定 (W. **Mächtle**, Makromolekulare Chemie 185(1984), 第 1025-39 页)。

[0092] 优选将聚合物分散体的 pH 设定为大于 4.5,特别是 5-8 的值。

[0093] 优选聚合物分散体包含小于 1500ppm,特别是小于 1000ppm,更优选小于 500ppm 挥发性有机化合物 TVOC。TVOC(总挥发性有机化合物)指在 1 巴下沸点小于 250°C 的所有有机化合物。

[0094] PSA 可仅由粘合剂聚合物组成,或由粘合剂聚合物的水分散体组成。

[0095] PSA 可包含其它添加剂,例如填料、着色剂、流动调节剂、增稠剂或增粘剂(增粘树脂)。

[0096] 增粘剂的实例包括天然树脂,例如松香及其通过歧化或异构化、聚合、二聚、氢化形成的衍生物。它们可以其盐的形式(例如与单价或多价抗衡离子(阳离子)的盐)或优选以其酯化形式存在。用于酯化的醇可为一元或多元的。实例为甲醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2,3-丙三醇和季戊四醇。

[0097] 也使用烃树脂,例如苯并呋喃茛树脂、聚萘烯树脂、基于不饱和 CH 化合物(例如丁二烯、戊烯、甲基丁烯、异戊二烯、戊间二烯、二乙烯基甲烷、戊二烯、环戊烯、环戊二烯、环己二烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯)的烃树脂。

[0098] 越来越多地用作增粘剂的其它化合物包括低摩尔量的聚丙烯酸酯。优选这些聚丙烯酸酯的重均分子量  $M_w$  小于 30000。优选聚丙烯酸酯由至少 60 重量%,特别是至少 80 重量%(甲基)丙烯酸  $C_1-C_8$  烷基酯组成。

[0099] 优选的增粘剂为天然或化学改性的松香。松香主要由枞酸或其衍生物组成。

[0100] 优选增粘剂的量(重量)为 0-100 重量份/100 重量份聚合物,更优选 0-50 重量份/100 重量份聚合物(固体/固体)。

[0101] 优选 PSA 可包含例如 0.05-3 重量份/100 重量份聚合物的流动调节剂(例如 Lumiten)。

[0102] 为用于可重新闭合的包装中,PSA 的内部强度(内聚力)必须不能太强。当第一次打开包装时,裂开应尽可能出现在 PSA 层的中部(内聚破裂),从而使膜盖和盘子边缘均



由此涂覆有 PSA,相应地确保了可有效地重新闭合。

[0103] 粘合剂聚合物确保了这种内聚破裂。可通过选择合适的聚合物和如果合适合适的添加剂(更特别是增粘剂)将 PSA 的内聚力和粘附力进一步调节至所需状态。然而,对可重新闭合的包装而言,优选增粘剂的加入量应仅足以使通常仍存在着内聚破裂。

[0104] 为在背衬上制备 PSA 层,可以常规方式涂覆背衬材料。

[0105] 典型的应用比例(干燥后)为例如 1-50g/m<sup>2</sup>PSA,更优选 5-30g/m<sup>2</sup>。

[0106] 可密封层

[0107] 优选可密封层含有在室温(21°C,1 巴)下抗粘连的聚合物,即所形成的聚合物膜不粘。特别优选聚合物在至多 +50°C 下仍抗粘连。合适的聚合物或聚合物体系为在足够大的压力和温度下可与另一层密封-即所形成的密封层可与另一层结合-即持久性结合-的所有聚合物或聚合物体系。该其它层可由相同聚合物或不同聚合物组成。

[0108] 可密封层可为作为层 c) 层压的聚合物膜。密封层 c) 或者可由聚合物溶液或聚合物分散体,优选聚合物水溶液或聚合物水分散体制备。可密封层可通过成膜和去除水由聚合物溶液或聚合物分散体制备。

[0109] 优选可密封层 c) 由从至少 20 重量%,更优选至少 40 重量%,非常优选至少 60 重量%的烯烃合成的聚合物(下文将其简称为聚烯烃)组成。

[0110] 可特别提及的烯烃为乙烯或丙烯。

[0111] 特别优选聚合物为由大于 60 重量%的乙烯组成的聚合物。

[0112] 烯烃的均聚物,更特别为聚乙烯或聚丙烯,或其与其它单体的共聚物是合适的。

[0113] 所述聚合物可为低分子量均聚物或共聚物,实例为 DE-A102005035979 所述的那种蜡。

[0114] 或者它们可为高分子量聚合物如聚乙烯,可对其进行热塑性加工并可以例如膜的形式挤出。

[0115] 聚烯烃可与其本身更特别地密封-换而言之,优选与其形成永久性结合的其它层由相同材料制成。

[0116] 可密封层也可由粘合剂聚合物的上述单体构成的聚合物组成;然而,所得聚合物必须抗粘连,而不是 PSA。特别合适的是上述(甲基)丙烯酸单体和乙烯基芳族单体和/或其混合物。合适的聚合物例如由大于 60 重量%(甲基)丙烯酸系单体和乙烯基芳族单体组成。已知商品名为 **Joncryl**<sup>®</sup> 的此类聚丙烯酸酯以及丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物的聚合物水溶液,其可用于可密封层。上述聚合物特别适于与其它聚合物层,更特别是聚酯如 PET、聚苯乙烯或聚氯乙烯层密封。

[0117] 整个层压材料

[0118] 如上所述,可通过首先用含水 PSA,优选 PSA 分散体涂覆背衬制备所述层压材料。

[0119] 也可通过用同样如 DE-A 102005035979 所述的聚烯烃水分散体或相应地用其它聚合物溶液或聚合物分散体涂覆完成可密封层的制备。

[0120] 此外,然而可密封层可为聚烯烃膜的形式,并可简单地将其层压至 PSA 涂覆过的背衬上。

[0121] 本发明层压材料因此具有以下结构,其中各层的顺序对应于三维设置:

[0122] a) 背衬

[0123] b) PSA 层

[0124] c) 可密封层。

[0125] 一方面,背衬和 PSA 层之间可存在其它层,另一方面,PSA 层和可密封层也可存在其它层,实例为形成对不需要气体(氧气、水蒸气)的阻隔、确保 UV 保护、作为除氧剂或防止迁移或者用作增粘剂的层。

[0126] 也可将相应的层应用于例如背衬的背面。

[0127] 特别地,也可印刷包括例如背衬的正面或背面在内的任意所需层。

[0128] 然而,合适的层压材料并不必然需要任意其它层:可将 PSA 层直接应用于背衬上,并可将其密封层直接应用于 PSA 层上。

[0129] 所述层压材料适于用作可重新闭合的包装的可密封组件。这种包装一般由盘子和用于所述盘子的膜盖组成。

[0130] 本发明层压材料适于用作膜盖和盘子。

[0131] 可密封指多层层压材料(膜盖或盘子)可与其他基底结合。一般而言,引入待包装产品之后,在提高的压力和/或温度下进行此类结合(密封)。

[0132] 当将上述层压材料用作膜盖时,则其它基底为盘子;当将上述层压材料用作盘子时,则其它基底为膜盖。

[0133] 特别地,其它基底,至少在其中发生与本发明层压材料结合的区域即在密封缝隙,具有可与层压材料的可密封层 c) 密封的材料的外涂层,或其由此类材料组成(见上文就可密封层所作评论)。优选在以下条件下完成密封即将两个基底压在一起:在 1-20 巴,更优选 1-5 巴的压力下;温度特别为 30-200°C,特别优选 70-120°C;持续时间特别为 0.5-5 秒,特别为 1-2 秒。

[0134] 特别优选将多层层压材料用作膜盖,更特别用于闭合具有由聚烯烃组成的密封层的盘子。

[0135] 优选将多层层压材料用于包装物品,特别是用于闭合含有物品的盘子。

[0136] 所述产品特别为食物,例如肉制品、香肠制品或奶酪制品。

[0137] 用本发明层压材料制备的包装可重新闭合。当第一次打开包装时,暴露的是 PSA 层。优选在 PSA 层中存在着内聚破裂。PSA 层不会在一个界面上裂开;而是在 PSA 层内发生分离,从而使两个分开的基底的外表面由此涂覆有 PSA。此时两个表面都具有粘性。

[0138] 包装可重新闭合许多次,重复闭合后强度基本不会降低。

[0139] 层压材料具有简单的层结构,没有气味,且基本不含挥发性组分。它们适于包装食物。不需要在层压材料或包装中使用氯代化合物。可打开和闭合包装非常多次,并能有效地重新闭合。

## 实施例

[0140] 除非另有指明,否则所有百分数均为重量百分数。所报道的含量指在水溶液或水分散体中的含量。

[0141] Disponil FES 77:32%浓度的用 30 个 EO 单元乙氧基化的 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 烷基的硫酸单酯的钠盐水溶液

[0142] Lumiten ISC:磺基丁二酸二乙基己基酯的水溶液

[0143] 实施例 1

[0144] 固体含量 :61.07% 单体量 :604.09g

[0145] 配方 :

[0146]	分配	量	组分	含量	份数
[0147]	初始投料	总共 :99.15g			
[0148]		98.60g	DI 水	100.00%	16.32
[0149]		0.55g	种子 T 6772	33.00%	0.03
[0150]	加料 1	总共 :8.55g			
[0151]		4.66g	DI 水	100.00%	0.77
[0152]		3.88g	过氧二硫酸钠	7.00%	0.05
[0153]	进料 1	总共 :749.65g			
[0154]		120.64g	DI 水	100.00%	19.97
[0155]		22.65g	Disponil FES 77	32.00%	1.20
[0156]		2.08g	Lumiten I-SC	58.00%	0.20
[0157]		2.90g	丙烯酸	100.00%	0.48
[0158]		11.96g	丙烯酸 2-羟丙基酯	100.00%	1.98
[0159]		11.96g	苯乙烯	100.00%	1.98
[0160]		47.84g	丙烯酸甲酯	100.00%	7.92
[0161]		48.45g	甲基丙烯酸甲酯	100.00%	8.02
[0162]		480.97g	丙烯酸乙基己基酯	100.00%	79.62
[0163]		0.19g	萘品油烯	95.00%	0.03
[0164]	进料 2	总共 :44.87g			
[0165]		44.87g	过氧二硫酸钠	7.00%	0.52
[0166]	进料 3	总共 :56.85g			
[0167]		44.29g	DI 水	100.00%	7.33
[0168]		12.56g	氢氧化钠水溶液	25.00%	0.52
[0169]	进料 4	总共 :9.06g			
[0170]		9.06g	叔丁基氢过氧化物	10.00%	0.15
[0171]	进料 5	总共 :7.25g			
[0172]		7.25g	Rongalit C	10.00%	0.12

[0173] 在搅拌釜中加热初始投料至 86℃,并在该温度下进行聚合。首先引入加料 1,并聚合 4 分钟。然后,起动进料 1 和进料 2,并在 4 小时内加完。接着,在 1 小时内加入进料 3。然后,在 1 小时内并行地加入进料 4 和 5。冷却所得分散体至室温。

[0174] 实施例 2(用于对比)

[0175] 固体含量 :60.00% 单体量 :644.53g

[0176] 配方 :

[0177]	分配	量	组分	含量	份数
[0178]	初始投料	总共 :98.17g			
[0179]	料				

[0180]	90.23g	DI 水	100.00%	14.00
[0181]	0.98g	种子 T 6772	33.00%	0.05
[0182]	6.96g	进料 2	10.00%	
[0183]	进料 1 总共 :891.91g			
[0184]	226.72g	DI 水	100.00%	35.18
[0185]	15.11g	Disponil FES 77	32.00%	0.75
[0186]	5.56g	Lumiten I-SC	58.00%	0.50
[0187]	6.45g	2- 丙烯酰胺基 -2- 甲	100.00%	1.00
[0188]	基丙磺酸			
[0189]	19.34g	苯乙烯	100.00%	3.00
[0190]	25.78g	丙烯酸甲酯	100.00%	4.00
[0191]	580.08g	丙烯酸乙基己基酯	100.00%	90.00
[0192]	12.89g	丙烯酸 2- 羟丙基酯	100.00%	2.00
[0193]	进料 2 总共 :69.61g			
[0194]	64.45g	过氧二硫酸钠	7.00%	0.70
[0195]	5.16g	氢氧化钠水溶液	25.00%	0.20
[0196]	进料 3 总共 :11.82g			
[0197]	6.45g	DI 水	100.00%	1.00
[0198]	5.37g	丙酮合亚硫酸氢盐	12.00%	0.10
[0199]	进料 4 总共 :12.89g			
[0200]	6.45g	DI 水	100.00%	1.00
[0201]	6.45g	叔丁基氢过氧化物	10.00%	0.10

[0202] 在搅拌釜中加热初始投料至 85℃,并在该温度下进行聚合。首先加入一部分(10重量%)进料 2。然后,起动进料 1 和进料 2。在 30 分钟内加入 6%的进料 1,在 3 小时内加入剩余进料 1。在 4 小时内加入进料 2。然后,在 1 小时内并行地加入进料 3 和 4。冷却所得分散体至室温。

[0203] 表 1 聚合物的组成

[0204]

	实施例 1	实施例 2
丙烯酸 2- 乙基己基酯	79.62	90.00
甲基丙烯酸甲酯	8.02	-
丙烯酸	0.48	-
乙酸乙烯酯	-	-
丙烯酸甲酯	7.92	4.0
丙烯酸羟丙基酯	1.98	2.00

苯乙烯	1.98	3.00
2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸	-	1.00
萘品油烯	0.03	-
种子	0.03	0.05
Disponil FES 77	1.20	0.75
Lumiten ISC	0.20	0.50
过硫酸钠	0.52	0.70
凝胶含量	27%	61%
Tg	-45.9°C	-61.8°C

[0205]

[0206] 实施例 3

[0207] 实施例 3 将 **Acronal**<sup>®</sup> V115 (聚丙烯酸酯分散体) 用作 PSA。在 DE-A102005035979 的实施例中将 Acronal V115 用于制备层压材料, Acronal V115 的凝胶含量为 56 重量%。

[0208] 压敏粘合剂

[0209] 所用压敏粘合剂为没有其它添加剂的上述聚合物分散体。

[0210] 层压材料的制备

[0211] 用 17g/m<sup>2</sup> PSA (固体, 不含水) 涂覆厚度为 36 μm 的聚酯膜 (膜 1: 聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET), 并在 90°C 下干燥 3 分钟。然后将涂覆过的膜与 25 μm 的聚乙烯膜 (膜 2: 聚乙烯, PE) 层压在一起。

[0212] 因此层压材料的层结构如下:

[0213] PET 背衬

[0214] PSA 层

[0215] PE 密封层

[0216] 密封

[0217] 实施例 1-3

[0218] 使层压材料与 PET/PE 复合膜 (膜 3: 厚度为 65 μm) 的 PE 面密封。在 3 巴下将层压材料和膜 3 彼此压在一起 3 秒, 在 145°C 下另外加热膜 1, 但不加热膜 3。所得密封复合材料的厚度为约 10mm。

[0219] 因此密封复合材料的层结构如下 (顺序表示三维设置):

[0220] PET 背衬

[0221] PSA

[0222] PE

[0223] PE

[0224] PET

[0225] 其它层压材料选择和密封

[0226] 用 17g/m<sup>2</sup>PSA(固体,不含水)涂覆厚度为 36 μm 的聚酯膜(膜 1:聚对苯二甲酸乙二醇酯,PET),并在 90℃下干燥 3 分钟。然后,用其它分散体(密封分散体)涂覆涂覆过的膜。所用密封分散体为 **Joncryl**<sup>®</sup> 8211 丙烯酸酯分散体和 Joncryl 2648 丙烯酸酯共聚物分散体的 1 : 1 混合物。将 6g/m<sup>2</sup> 密封分散体(固体,不含水)涂覆至 PSA 层上,并在 90℃下干燥 3 分钟。所得干燥涂层抗粘连(不粘)。

[0227] 然后如上所述使层压材料与 PE/PET 膜(膜 3)密封。其它选择为与聚苯乙烯膜(PS)或聚氯乙烯膜(PVC)密封。

[0228] 该种密封复合材料的层结构如下:

[0229] PET 背衬

[0230] PSA

[0231] Joncryl 膜

[0232] PE

[0233] PET

[0234] 或

[0235] PET 背衬

[0236] PSA

[0237] Joncryl 膜

[0238] PS 或 PVC

[0239] 密封复合材料概述

[0240]

来自如下实施例的 PSA	凝胶含量重量%	层压材料的密封层	其它基底的密封层
1	27	PE	PE
2	61	PE	PE
3	56	PE	PE

[0241]

[0242] 测试涂覆过的层压材料的可重新闭合性

[0243] 对由此制备的密封复合材料进行分离测试。对该测试而言,以 300mm/分钟的固定移动速率重复分离膜 3 和层压材料。每次分离后,利用辊装置(重量为 2kg,速度为 10mm/秒)使膜 3 与层压材料再结合。下表以 N/10mm 报道了在恒速移动过程中的平均力和最大力。

[0244]

分离的 次数	实施例 1 平均 力	实施例 1 最大 力	实施例 2 (对比) 平均力	实施例 2 (对比) 最大力	实施例 3 (对比) 平均力	实施例 3 (对比) 最大力
1	7.6	8.8	3.8	4.1	4.8	5.3
2	1.2	1.5	< 0.5	< 0.5	0.4	0.9
3	1.4	1.7	破裂	破裂	0.5	0.8
4	1.5	1.7			0.4	0.9
5	1.4	1.6			< 0.5	< 0.5
6	1.3	1.4			破裂	破裂
7	1.4	1.6				
8	1.4	1.6				
9	1.2	1.4				
10	1.3	1.5				
破裂 模式	C	C	C	C	C	C

[0245] C 内聚破裂